

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/423086



PRIORITY DOCUMENT

Bescheinigung

REC'D	16 JUN 1998
WIPO	PCT

Die Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff- und Systemtechnik in Troisdorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Reduzierung von Schadgasen in Gasgemischen aus pyrotechnischen Reaktionen"

am 2. Mai 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 06 D und B 01 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 15. Mai 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Anzeichen: 197 18 553.3

Agurks

- 1 -

Reduzierung von Schadgasen in Gasgemischen aus pyrotechnischen Reaktionen

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Reduzierung von Schadgasen in Gasgemischen aus pyrotechnischen Reaktionen.

Ein Airbag-System besteht aus den Grundkomponenten Prallsack, Gasgenerator und Auslösegerät, das im Bedarfsfall bei Überschreitung einer vorher festgelegten
10 Auslöseschwelle eine elektrische Zündung im Gasgenerator einleitet. Dadurch wird innerhalb kürzester Zeit (je nach Airbag-Modul ca. 40 ms) ein Gas erzeugt, das in einen Luftsack einströmt, der sich zwischen Fahrzeuginsasse und Aufprallort ausbreitet. Als gasproduzierender Stoff (Treibmittel, Treibsatz) wird ein Feststoffgemisch aus Brennstoff, Oxidationsmittel und Zusätzen in Form von Tabletten verwendet, das nach erfolgter
15 Zündung in etwa 10 bis 40 ms innerhalb der Brennkammer abreagiert.

Bisher wurde zur Gaserzeugung als gasproduzierender Stoff (Treibmittel, Treibsatz) hauptsächlich Natriumazid (NaN_3) als Brennstoff verwendet. Der große Vorteil der Azidgeneratoren besteht darin, daß das freigesetzte Gas fast zu 100 Prozent aus Stickstoff
20 besteht und damit nicht gesundheitsgefährdend ist. Wegen der hohen Toxizität von Natriumazid (LD_{50} -Wert von 27 mg/kg), die vergleichbar ist mit Kaliumzyanid (Zyankali), würden jedoch bei weiterer Verwendung die Probleme bei der Entsorgung und Rezyklierung von Airbag-Gasgeneratoren der anfallenden Altfahrzeuge sowie die Gefahren und Risiken des kriminellen Mißbrauchs immer größer werden.

25

Als Alternativstoffe kommen organische, stickstoffreiche Verbindungen in Betracht, die ähnlich gute Leistungswerte (Gasausbeute, Druckverlauf, etc.) wie Natriumazid erreichen. Umfangreiche Studien und Analysen der Anmelderin haben gezeigt, daß 5-Aminotetrazol als umweltverträglicher Alternativbrennstoff geeignet ist. Das Ergebnis war ein Treibmittel
30 aus 5-Aminotetrazol, Oxidationsmitteln und Additiven, das als SINCO bezeichnet wird.

- 2 -

Beim Abbrand der alternativen Feststoff-Brennstoffe wie 5-Aminotetrazol entstehen neben den nicht toxischen Arbeitsgasen Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf auch Anteile der toxischen Gase Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, bei Einsatz der alternativen Feststoff-Brennstoffen eine Minimierung der Schadgas-Konzentrationen zu erreichen.

Die NO-Bildung (alle Arten) wird im allgemeinen bei höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten der Gase bzw. Abgase im Hochtemperaturbereich begünstigt. Die bisher im 10 Stand der Technik bekannten Verfahren zur Stickstoffoxidminderung basieren hauptsächlich auf einer Erniedrigung der Verbrennungstemperatur. Zusätzliche thermische NO-Bildung wird durch eine schnelle Abkühlung der Abgase verhindert. Allerdings haben die niedrigen Verbrennungstemperaturen den Nachteil, daß sie die CO-Bildung erhöhen. Ungleichmäßige Verbrennungsabläufe können zur starken Bildung von beiden Schadgasen führen. So 15 verursacht eine lokale oder kurzzeitige Überhitzung die NO-Bildung und eine lokale oder kurzzeitige Unterkühlung die CO-Bildung.

Eine Alternative zur NO-Unterdrückung ist die Verbrennung in katalysatorbeschichteten Poren oder Kapillarräumen. Katalytische Verbrennungsvorgänge sind sehr schadstoffarm, 20 aber auch empfindlich bezüglich der Betriebsbedingungen und benötigen teure Katalysatormaterialien.

Gelöst wurde die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch das Einbringen von Substanzen in den Strömungsweg des Arbeitsgases, beispielsweise durch Beschichtung von 25 Komponenten des Gasgenerators. Dabei wird der eingebrachte Stoff durch die Verbrennungswärme verdampft, der in einer homogenen Gasphasenreaktion eine Umsetzung der Schadgase zu nicht toxischen Verbindungen bewirkt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Substanzen zur Stickoxidminderung für den Einsatz in

30 Airbag-Gasgeneratoren müssen folgende Anforderungen erfüllen:

- 3 -

• Ungiftig

→ Probleme bei der Entsorgung bzw. Rezyklierung werden so vermieden.

5 • Schmelzpunkt > 105 °C

→ Bei starker Sonneneinstrahlung kann das Airbag-Modul bis auf 105 °C aufgeheizt werden. Es muß gewährleistet sein, daß sich der Zusatzstoff in so einem Fall nicht verflüssigt und aus dem Airbag-Modul austritt. Deshalb kommen nur Stoffe mit einem Schmelzpunkt > 105 °C in Frage.

10

• Verdampfung unterhalb 400 °C

→ An den Stellen im Gasgenerator, an denen der Zusatzstoff verdampfen soll, treten durch die schnelle Abkühlung des Gases keine höheren Temperaturen als 400 °C auf.

15

• Langzeitstabilität (15 Jahre)

→ Ein Gasgenerator sollte über die gesamte Lebensdauer eines PKW (bis zu 15 Jahre) voll einsatzfähig sein.

20

• Keine Gesundheitsgefährdung durch entstehende Gase

→ Die bei der Verdampfung freigesetzten Gase dürfen nicht gesundheitsschädlich sein und auch keine Reaktionen eingehen, die zu toxischen Verbindungen führen.

25

• Bewirkung einer Stickoxidminderung

→ Der eingebrachte Stoff soll in einer homogenen Gasphasenreaktion eine Reduzierung der Stickoxide bewirken.

• Preiswert

30

- 4 -

Diese Kriterien werden von den nachfolgenden Substanzen, die sich in drei Stoffgruppen einteilen lassen, erfüllt (Tabelle 1).

5	<i>Metallocene und ihre Derivate</i>	<i>Harnstoff und Harnstoffderivate</i>	<i>Schwefel und Schwefelverbindungen</i>
	Ferrocen	Harnstoff	Schwefel
	1,1'-Diacetylferrocen	N-Formylharnstoff	(Titanocenpentasulfid)
	Titanocenpentasulfid	N,N'-Dimethylharnstoff	
10		N,N-Dimethylharnstoff	

Tabelle 1: Übersicht über die eingesetzten Substanzen

Die Versuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, die die Messung der zeitlichen Konzentrationsverläufe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in einem Reaktionsbehälter mit 60 l Volumeninhalt ermöglicht.

Das Verfahrensfließbild der Versuchsapparatur ist in Figur 1 dargestellt. Sie lässt sich in folgende Anlagenteile gliedern:

20

- die Gaszuführung
- den Satzreaktor
- den Stickoxid-Analysator mit seinen Hilfsaggregaten.

25 Die Versuchsapparatur besteht im wesentlichen aus dem Satzreaktor aus Kunststoff und aus dem Stickoxid-Analysator. Dem Reaktor wird zu Beginn eines jeden Versuchs Stickstoffmonoxid zudosiert, das sich mit dem Luftsauerstoff nach einer Gleichgewichtsreaktion teilweise in Stickstoffdioxid umsetzt. Die Temperatur im Reaktor beträgt bei allen Versuchen 45 °C. Nach etwa 10 Minuten, wenn sich die Stickstoffdioxid-30 Konzentration kaum noch ändert, wird die jeweilige Substanz in dem Behälter verdampft. Durch die regelmäßige Aufnahme der Werte für die Stickstoffdioxid- bzw.

- 5 -

Stickstoffmonoxid-Konzentration, können die Konzentrationsverläufe ermittelt werden, die Aussagen über die Wirksamkeit der jeweiligen Substanz ermöglichen.

Mit dieser Versuchsapparatur können Ergebnisse erzielt werden, die einen Vergleich von
5 Substanzen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit zur Stickstoffoxidreduzierung ermöglichen.

Die Versuche haben überraschenderweise ergeben:

- Mit allen getesteten Stoffen wurde eine Reduzierung der Stickstoffdioxid-Konzentration
10 erreicht.
- Ferrocen zeigt die beste Wirkung. Mit vergleichsweise geringen Mengen wird ein schneller Abbau von Stickstoffdioxid erzielt.

15 Die nachfolgenden Versuche sollen die Erfindung erläutern ohne sie einzuschränken:

Versuchsaufbau:

Als Material für den Reaktor wurde Kunststoff gewählt, um Reaktionen, die an einer
20 metallischen Wand auftreten können, zu vermeiden. Der eingesetzte Kunststoffbehälter ist nicht sehr temperaturbeständig. Deshalb sollte die Temperatur in dem Behälter 45 °C nicht übersteigen, so daß keine Verformungen der Behälterwand entstehen. In dem Reaktor befindet sich ein Verdampfer und ein Heizlüfter. Der Verdampfer besteht im wesentlichen aus einer bis 350 °C stufenlos temperierbaren Heizplatte, auf der die Testsubstanzen in einer
25 Glasschale auf Sublimations- bzw. Siedetemperatur erhitzt werden können. Der Heizlüfter dient zur Einstellung einer gewünschten Temperatur, sowie zur intensiven Durchmischung der Reaktionsmischung. Die Vermischung ist notwendig, um im gesamten Reaktor gleiche Reaktandenkonzentrationen und Temperaturen zu gewährleisten. Mit einem, der an die Heizung des Heizlüfters angeschlossen ist, kann die Temperatur im Reaktor manuell
30 eingestellt und nachgeregelt werden. Eine Regelung der Temperatur im Behälter ist wegen der Wärmeverluste über die Wand, der Wärmezufuhr über die Heizplatte und den im Reaktor ablaufenden endo- bzw. exothermen Reaktionen erforderlich. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement, das an ein Voltmeter angeschlossen ist, gemessen.

- 6 -

Für die Konzentrationsmessung der Stickoxide (NO, NO₂) wird ein Chemilumineszenzgerät eingesetzt, an dem noch die Bypasspumpe, die Silicagel-Trockenpatrone und die Ozon-Zerstörer/Pumpen-Einheit angeschlossen sind. Um das Chemilumineszenzgerät vor
5 Verschmutzungen zu schützen, ist zwischen dem Reaktor und dem Chemilumineszenzgerät ein Mikrofaser-Filter eingebaut.

Die Zuführung des Stickstoffmonoxid erfolgt mit Hilfe eines Gassacks, der, zuvor gefüllt, an den Dreiegehahn angeschlossen wird. Das Kalibriergas (Stickstoff mit 80 ppm
10 Stickstoffmonoxid) wird über einen Druckminderer direkt aus der Druckflasche zum Chemilumineszenzgerät geleitet. Das Gas soll drucklos in den Analysator einströmen. Deshalb müssen ca. 50 % bzw. 0,6 l/min der benötigten Gasmenge über ein T-Stück mit einer Überschußleitung ausströmen. Der Überschuß wird in einen Abzug geleitet. Die
15 Überschußleitung hat eine Länge von mehr als 2 m, um eine Vermischung des Kalibriergases mit der Atmosphärenluft zu vermeiden. Zudem ist an der Leitung noch ein Durchflußmesser angebracht, um den vorgegebenen Wert für den Volumenstrom kontrollieren zu können. Als Gasleitungen wurden nur Rohre mit einer glatten Oberfläche und aus inertem Material wie PTFE, Glas oder Stahl verwendet.

20 **Versuchsdurchführung:**

Eine bestimmte Menge der zu testenden Substanz wird in eine Glasschale eingewogen und gleichmäßig auf dem Glasboden verteilt. Anschließend wird das Glas in die Mitte der Heizplatte gestellt und die Temperatureinstellung des Verdampfers überprüft. Danach setzt
25 man den Deckel auf den Kunststoffbehälter auf und drückt den Hebel am Spannring zu. Nun werden die Verschraubungen an den Behälteranschlüssen fest nachgezogen, damit die Dichtigkeit des Behälters gewährleistet ist. Das Thermoelement wird an das Voltmeter angeschlossen und die Leitungen vom Abzug und Filter müssen mit den Dreiegehähnen des Behälterdeckels, die so eingestellt sein müssen, daß der Behälter abgeschlossen ist,
30 verbunden werden. Während die Behälterluft mit dem Heizlüfter auf 45 °C aufgeheizt wird, kann die Kalibrierung erfolgen. Sobald die Temperatur im Reaktor 45 °C erreicht hat, wird über einen Gassack am Dreiegehahn 1 Stickstoffmonoxid in den Behälter zudosiert, das sich mit dem Luftsauerstoff nach einer Gleichgewichtsreaktion teilweise in Stickstoffdioxid

- 7 -

umsetzt. Sobald sich das Stickstoffmonoxid im Reaktor befindet, wird mit der Messung der Zeit begonnen.

Der erste Meßwert wird nach etwa 30 Sekunden und der zweite nach ungefähr 5 Minuten
5 aufgenommen. Mit der Vorheizzeit, die man vor der Messung bestimmt hat, wird ein Zeitpunkt festgelegt, zu dem der Verdampfer eingeschaltet wird, so daß die Substanz nach ca. 10 Minuten zu verdampfen beginnt. Zu dieser Zeit hat sich in dem Kunststoffbehälter ein Zustand eingestellt, in dem sich die Stickstoffdioxid-Konzentration nur noch langsam ändert.

10 Kurz vor dem Verdampfen des Stoffes wird noch ein Meßwert am Chemilumineszenzgerät abgelesen und in das Meßprotokoll eingetragen. Die Zeitabstände der Meßpunkte nach dem Erreichen des Siedepunktes sind abhängig von dem jeweiligen Reaktionsverlauf, der sich mit einer bestimmten Substanz ergibt. Die Aufnahme der Meßwerte wird über einen
15 Zeitraum von 25 - 30 Minuten durchgeführt. Während der gesamten Messung muß die Temperatur im Reaktor ständig kontrolliert werden und gegebenenfalls von Hand über einen Dimmer nachgeregelt werden.

Nach Beendigung der Messung muß der Kunststoffbehälter im Freien geöffnet werden und
20 mindestens 15 Minuten auslüften. Anschließend werden Schläuche, Filter, Behälter und Dreiwegehähne gründlich gereinigt und getrocknet.

- 8 -

Versuchsprogramm:

Zunächst wurden drei Versuche ohne Verdampfung eines Zusatzstoffs durchgeführt. Dadurch konnte der Konzentrationsverlauf von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid
5 ohne Einfluß einer in die Gasphase überführten Substanz dargestellt werden. Zudem war ein Vergleich der experimentell ermittelten Werte mit den theoretisch berechneten möglich.

Tabelle 2 zeigt einen Überblick über die mit den Zusatzstoffen durchgeführten Versuche.

Ferrocen			
Substanzmenge [g]	0,015	0,0225	0,03
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	3
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ /CO-Gasgemisch	-	3	-
1,1'-Diacetylferrocen			
Substanzmenge [g]	0,05	0,1	-
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	-
Titanocenpentasulfid			
Substanzmenge [g]	0,05	0,1	0,15
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	3
Harnstoff			
Substanzmenge [g]	0,1	0,4	0,7
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	3
N-Formylharnstoff			
Substanzmenge [g]	0,1	0,4	0,7
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	3
N,N'-Dimethylharnstoff			
Substanzmenge [g]	0,1	0,4	0,7
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	3
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ /CO-Gasgemisch	-	3	-
N,N-Dimethylharnstoff			
Substanzmenge [g]	0,1	0,4	0,7
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	3
Schwefel			
Substanzmenge [g]	0,05	0,1	0,15
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ -Gasgemisch	3	3	3
Anzahl der Messungen mit NO/NO ₂ /CO-Gasgemisch		3	

- 9 -

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, daß bei einigen Substanzen – aus jeder Stoffgruppe wurde eine Substanz ausgewählt – zusätzlich noch der Einfluß von Kohlenmonoxid-Gas auf die im Behälter ablaufenden Reaktionen untersucht wurde.

5

Einfluß von Ferrocen auf die Stickoxid-Konzentrationen:

In der Versuchsapparatur wurden die Auswirkungen die sich durch die Verdampfung von 0,015 g Ferrocen auf die Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentrationen ergeben, 10 ermittelt. In der Anfangsphase der Messung ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen wie erwartet. Die Stickstoffmonoxid-Konzentration fällt durch die Oxidation des Stickstoffmonoxid mit dem Luftsauerstoff, wodurch die Stickstoffdioxid-Konzentration ansteigt. Sobald sich das Ferrocen in der Gasphase befindet (nach 540 s) beginnt ein steiler, nahezu linearer Abfall der Stickstoffdioxid-Konzentration. Sie nimmt innerhalb von 35 15 Sekunden um 40 ppm ab. Die Stickstoffmonoxid-Konzentration bleibt in diesem Zeitraum konstant auf einem Wert von 178 ppm. Danach sinkt sie weiter ab und die Stickstoffdioxid-Konzentration nimmt wieder zu.

Zur Überprüfung der 1. Messung wurden noch zwei weitere Versuche mit 0,015 g Ferrocen 20 und ähnlichen Stickoxid-Konzentrationen durchgeführt. In den beiden Wiederholungsmessungen zeigen sich die gleichen Konzentrationsverläufe wie bei der 1. Messung. Sobald sich das Ferrocen in der Gasphase befindet, erfolgt ein schneller Abfall der Stickstoffdioxid-Konzentrationen. Bei Versuch Nr.2 sind es 39 ppm in 43 s und bei Versuch Nr.3 45 ppm in 45 s. Die Stickstoffmonoxid-Konzentrationen bleiben in dieser Zeit auf 25 einem konstanten Wert.

Bei einer Erhöhung der Ferrocenmenge auf 0,0225 g Ferrocen vergrößert sich der Konzentrationsabfall des Stickstoffdioxids. Die Konzentration sinkt in 88 s um 90 ppm. Dies entspricht etwa einer doppelt so großen Absenkung wie bei den Versuchen mit einer 30 Menge von 0,015 g Ferrocen.

- 10 -

Eine weitere Erhöhung der Substanzmenge auf 0,03 g bringt dagegen keine Steigerung der Konzentrationsabsenkung mehr. Innerhalb von 75 s erfolgt eine Erniedrigung der Stickstoffdioxid-Konzentration um 88 ppm. Die Ergebnisse wurden jeweils in zwei weiteren Messungen bestätigt.

5

In Tabelle 3 sind die Werte für die Stickstoffdioxidminderung aller Messungen übersichtlich dargestellt.

	0,015 g Ferrocen	0,0225 g Ferrocen	0,3 g Ferrocen
Versuch Nr.1	40 ppm	90 ppm	88 ppm
Versuch Nr.2	39 ppm	70 ppm	80 ppm
Versuch Nr.3	45 ppm	82 ppm	83 ppm

10 **Tabelle 3:** Übersicht über die Stickstoffdioxidabsenkung durch Ferrocen in der Gasphase

Die Verbrennungsgase eines Gasgenerators enthalten neben den Stickoxiden auch Anteile an Kohlenmonoxid. Deshalb wurden 3 Messungen, mit einer Substanzmenge von 0,03 g Ferrocen und gleichen Versuchsbedingungen wie bei den vorigen Versuchen, zusätzlich mit 15 Kohlenmonoxid-Gas durchgeführt, um mögliche Einflüsse des Kohlenmonoxids auf die Ergebnisse zu erkennen. Das Verhältnis CO zu NO₂ bei den Verbrennungsgasen eines Gasgenerators beträgt etwa 10 zu 1. Dieses Konzentrationsverhältnis wurde im Reaktor eingestellt. Die Messung des CO-Gasgehalts erfolgte mit Dräger-Röhrchen (Relative Standardabweichung: ± 10 bis 15%). Die Ergebnisse zeigen, daß sich der 20 Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentrationsverlauf mit Kohlenmonoxid-Gas nicht verändert. In Tabelle 4 sind die Werte für die Stickstoffdioxidreduzierung mit und ohne Kohlenmonoxid gegenübergestellt.

	0,03 g Ferrocen (ohne CO)	0,03 g Ferrocen (mit CO)
Versuch Nr.1	88 ppm	91 ppm
Versuch Nr.2	80 ppm	85 ppm
Versuch Nr.3	83 ppm	86 ppm

25 **Tabelle 4:** Übersicht über die Stickstoffdioxidabsenkung ohne und mit Kohlenmonoxid

- 11 -

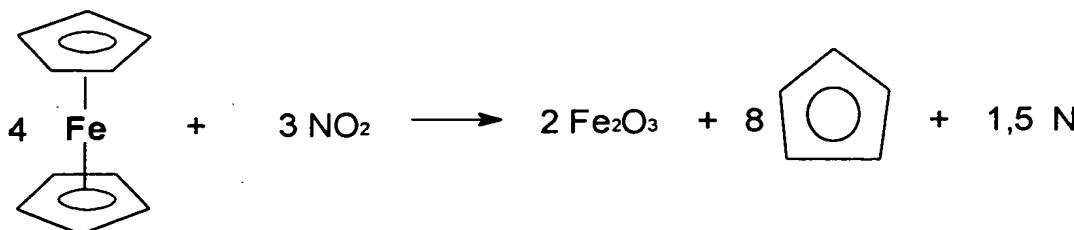
Deutung der Ergebnisse:

Um die Ergebnisse der Versuche mit Ferrocen erklären zu können, wurde eine FT-IR-Analyse des Rückstands, der sich in dem Reaktor bildet, durchgeführt. Hierzu wurde der Reaktor nach einem Versuch mit Wasser ausgespült. Das erhaltene Gemisch wurde 5 anschließend im Rotationsverdampfer eingedampft. Nachdem der verbleibende Rückstand im Trockenschrank getrocknet war, wurde der KBr-Preßling für die FT-IR-Analyse angefertigt und danach in einem FT-IR-Gerät analysiert.

Außer der FT-IR-Analyse wurde noch eine GC-Analyse für die Identifizierung der 10 gasförmigen Produkte durchgeführt. Dazu wurden 100 mg Ferrocen in einem Headspacegläschen zwei Stunden lang bei 80 °C gelagert, um einen Teil des Ferrocens in die Gasphase zu überführen. Danach wurden dem Gläschen 3 ml eines NO/NO₂-Gemisches zugegeben. In einem Gaschromatographen wurden 2 ml Gas aus dem Headspacegläschen analysiert. Dabei wurde festgestellt, daß sich neben dem Ferrocen und Luftbestandteilen 15 auch noch Cyclopentadien in der Gasphase befindet.

Die vorangegangenen Untersuchungen lassen darauf schließen, daß Ferrocen mit Stickstoffdioxid in einer Redoxreaktion zu Eisen(III)-oxid, Cyclopentadien und Stickstoff reagiert.

20



Mit dieser Gleichung läßt sich die schnelle Abnahme der Stickstoffdioxid-Konzentrationen bei den Versuchen erklären. Die konstanten Stickstoffmonoxid-Werte könnten darauf 25 zurückzuführen sein, daß das Stickstoffdioxid teilweise nur zum Stickstoffmonoxid reduziert wird und deshalb Bildung und Abbau im Gleichgewicht stehen.

- 12 -

Einfluß von 1,1'-Diacetylferrocen auf die Stickoxid-Konzentrationen:

Untersucht wurden die Stickoxid-Konzentrationsverläufe eines Versuchs mit 0,1 g 1,1'-
5 Diacetylferrocen. Bis zum Verdampfen der Substanz ändern sich die Konzentrationen wie
erwartet. Die Stickstoffmonoxid-Werte sinken durch die Oxidation und die Stickstoffdioxid-
Werte steigen an. Kurz nach dem Beginn des Verdampfungsvorgangs nimmt die
Stickstoffmonoxid-Konzentration in 233 s – zuerst stärker, dann schwächer werdend – um
24 ppm zu. Die Stickstoffdioxid-Konzentration fällt gleichermaßen um 26 ppm.
10 Anschließend stellt sich wieder der normale NO/NO₂-Gleichgewichtsverlauf ein.

Die Ergebnisse des 1. Versuchs wurden in zwei weiteren Messungen mit 0,1 g 1,1'-Diacetyl-
ferrocen bestätigt. Beim 2. Versuch ergab sich in 262 s eine Abnahme der NO₂-
Konzentration um 23 ppm und eine Zunahme der NO-Konzentration um 25 ppm. Bei einem
15 3. Versuch wurde festgestellt, daß in 250 s die NO₂-Werte um 24 ppm fallen und die NO-
Werte um 23 ppm steigen.

Bei Einbringung von nur 0,05 g 1,1'-Diacetylferrocen in die Gasphase zeigte sich, daß
20 gegenüber den Versuchen mit 0,1 g die Werte für die Stickstoffdioxid-Abnahme bzw. für
die Stickstoffmonoxid-Zunahme etwa um die Hälfte niedriger sind (Tabelle 5). Qualitativ
sind die Verläufe der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit aber identisch.

In Tabelle 5 sind alle Ergebnisse der Versuche mit 1,1'-Diacetylferrocen übersichtlich
25 aufgeführt.

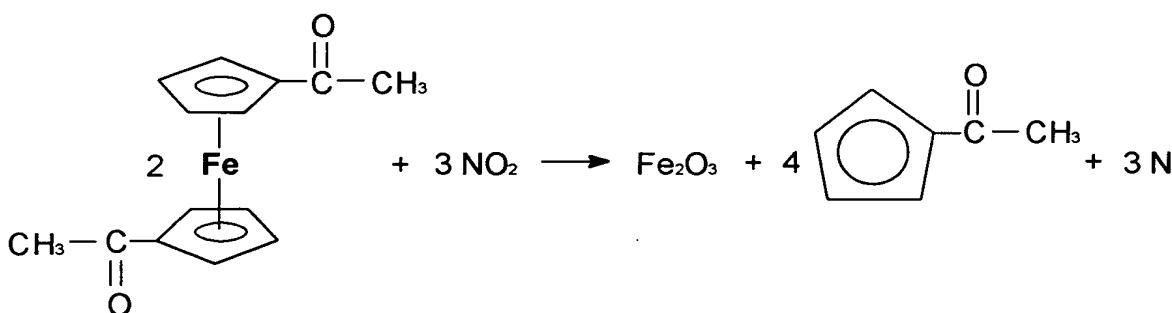
	0,05 g 1,1'-Diacetylferrocen		0,1 g 1,1'-Diacetylferrocen	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂
Versuch Nr.1	+13 ppm	-13 ppm	+24 ppm	-26 ppm
Versuch Nr.2	+12 ppm	-11 ppm	+25 ppm	-23 ppm
Versuch Nr.3	+11 ppm	-11 ppm	+23 ppm	-24 ppm

Tabelle 5: Übersicht über die Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂

Deutung der Ergebnisse:

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß eine Stickstoffdioxid-Abnahme eine entsprechende Stickstoffmonoxid-Zunahme zur Folge hat. Dieser Effekt ergibt sich wahrscheinlich durch
 5 eine Redoxreaktion des 1,1'-Diacetylferrocens mit dem Stickstoffdioxid, das demnach zum Stickstoffmonoxid reduziert wird. Im Vergleich zum Ferrocen ist das Ferrocenderivat 1,1'-Diacetylferrocen ein viel schlechteres Reduktionsmittel mit dem zusätzlichen Nachteil der Stickstoffmonoxid-Bildung.

10



Einfluß von Titanocenpentasulfid auf die Stickoxid-Konzentrationen:

15 Untersucht wurden die Auswirkungen auf Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, die sich durch das Verdampfen von 0,05 g Titanocenpentasulfid ergeben. Die Stickstoffdioxid-Konzentration sinkt durch Titanocenpentasulfid in der Gasphase nahezu linear in 85 s von 253 ppm auf 225 ppm ab. Die Stickstoffmonoxid-Konzentration nimmt dagegen in gleicher Weise von 269 ppm auf 298 ppm zu. Vor dem Verdampfen und nach der Reaktion des
 20 Titanocenpentasulfids mit den Stickoxiden ergeben sich die normalen Konzentrationsverläufe, d.h. Abnahme des Stickstoffmonoxids durch Oxidation und infolgedessen eine Zunahme des Stickstoffdioxids.

Zwei weitere Versuche mit 0,05 g Titanocenpentasulfid führten zu ähnlichen Resultaten wie
 25 im 1. Versuch. Die genauen Werte für die Änderungen der Konzentrationen können der Tabelle 6 entnommen werden, in der alle Ergebnisse der drei Messungen zusammengefaßt sind.

- 14 -

	0,05 g Titanocenpentasulfid		
	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	77	+29	-28
Versuch Nr.2	85	+25	-24
Versuch Nr.3	76	+23	-26

Tabelle 6: Übersicht über die Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂

5

Durch eine Erhöhung der Substanzmenge von 0,05 g auf 0,1 g haben sich die Werte für die Stickstoffmonoxid-Zunahme und die Stickstoffdioxid-Absenkung etwa verdoppelt. In 103 s ist die Stickstoffdioxid-Konzentration von 351 ppm um 50 ppm auf 301 ppm gesunken. Im gleichen Zeitraum stieg die Stickstoffmonoxid-Konzentration von 306 ppm um 48 ppm auf 10 354 ppm an. Zwei weitere Versuche mit 0,1 g Titanocen-pentasulfid ergeben übereinstimmende Ergebnisse, die in Tabelle 7 zusammengefaßt sind.

	0,1 g Titanocenpentasulfid		
	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	103	+48	-50
Versuch Nr.2	108	+51	-53
Versuch Nr.3	100	+55	-56

15

Tabelle 7: Übersicht über die Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂

Eine Erhöhung der Substanzmenge auf 0,15 g bewirkte eine weitere Abnahme des Stickstoffdioxids und eine entsprechende Zunahme des Stickstoffmonoxids. Die Stickstoffmonoxid-Konzentration steigt in 130 s um 75 ppm, gleichzeitig fällt die 20 Stickstoffdioxid-Konzentration um 77 ppm. Vergleichbare Ergebnisse werden in den beiden Wiederholungsversuchen erzielt (s.Tabelle 8), die in den Bildern A.19 und A.20 im Anhang dargestellt sind.

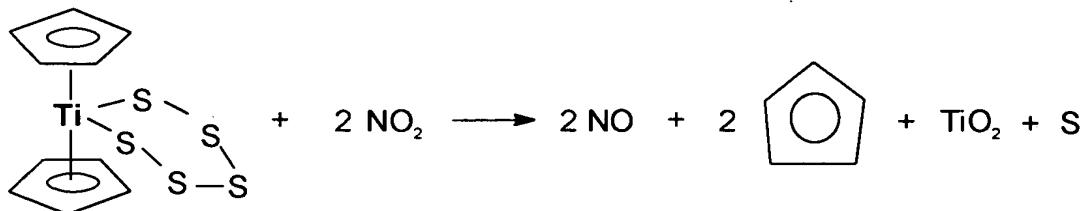
- 15 -

	0,15 g Titanocenpentasulfid		
	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	130	+75	-77
Versuch Nr.2	115	+70	-68
Versuch Nr.3	125	+68	-72

Tabelle 8: Übersicht über die Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂

5 Deutung der Ergebnisse:

Eine FT-IR-Analyse des Rückstands, der sich im Reaktor gebildet hat, sollte Aufschluß über den Reaktionsmechanismus geben. Beim erhaltenen FT-IR-Spektrum deutet alles darauf hin, daß der Rückstand aus Titanocenpentasulfid und Titan(IV)-oxid (TiO₂) besteht. Es handelt sich demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Redoxreaktion des
 10 Titanocenpentasulfids mit Stickstoffdioxid, bei der die Reaktionsprodukte Cyclopentadien, Stickstoffmonoxid, Titan(IV)-oxid und Schwefel entstehen. Dies erklärt die gleichzeitige Bildung des Stickstoffmonoxids beim Abbau von Stickstoffdioxid.



15

Einfluß von Harnstoff auf die Stickoxid-Konzentrationen:

Beim Stickstoffmonoxid ergeben sich keine auffälligen Veränderungen im
 20 Konzentrationsverlauf, wenn Harnstoff im Reaktor verdampft wird. Dagegen kommt es beim Stickstoffdioxid zu einem Rückgang der Konzentration von 82 ppm auf 54 ppm. Diese Reduzierung um 28 ppm vollzieht sich in 410 s. Danach nehmen die Stickstoffdioxid-Werte wieder langsam zu. Die beiden Wiederholungsversuche bestätigen diese Resultate. In Tabelle 9 sind alle Ergebnisse der Versuche mit 0,1 g Harnstoff angegeben.

25

- 16 -

	0,1 g Harnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	410	-28
Versuch Nr.2	420	-26
Versuch Nr.3	470	-32

Tabelle 9: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

Bei Einsatz von 0,4 g Harnstoff wird das Stickstoffdioxid im Vergleich zur Zugabe von 0,1
5 g Harnstoff deutlich stärker abgebaut. In den ersten 300 s nach Beginn des Verdampfungsvorganges erfolgt eine relativ schnelle Abnahme der Stickstoffdioxid-Konzentration. Anschließend sinken die Werte mit abnehmender Geschwindigkeit weiter ab. Zum Ende der Messung ist immer noch ein Absinken der Stickstoffdioxid-Konzentration feststellbar. Insgesamt ergibt sich in 20 min eine Reduzierung des Stickstoffdioxids um 111
10 ppm. In Tabelle 10 sind alle Ergebnisse, die mit 0,4 g Harnstoff erzielt wurden, wiedergegeben.

	0,4 g Harnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	1200	-111
Versuch Nr.2	1200	-108
Versuch Nr.3	1200	-114

Tabelle 10: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

15 Eine Erhöhung der Harnstoffmenge auf 0,7 g führt zu noch höheren Werten für die Stickstoffdioxid-Abnahme. Es zeigt sich eine Verringerung der Stickstoffdioxid-Konzentration um 179 ppm in 1200 s. Ansonsten ist der qualitative Verlauf der Meßwerte identisch mit dem Verlauf, der sich bei Einsatz von 0,4 g Harnstoff ergab. Die Ergebnisse
20 der Wiederholungsversuche können Tabelle 11 entnommen werden.

- 17 -

0,7 g Harnstoff		
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	1200	-179
Versuch Nr.2	1200	-200
Versuch Nr.3	1200	-188

Tabelle 11: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

5 Deutung der Ergebnisse:

Beim Erhitzen des Harnstoffs über den Schmelzpunkt entsteht Ammoniak (NH₃), der als Reduktionsmittel zur Stickoxid-Reduktion bekannt ist. Es ist anzunehmen, daß der Stickstoffdioxid-Abbau durch eine homogene Gasphasenreaktion von Ammoniak mit Stickstoffdioxid erfolgt. Die Reduktion des NO₂ mit NH₃ kann durch folgende Brutto-
 10 reaktionsgleichungen beschrieben werden:

Hauptreaktionen



Nebenreaktion



20 • Als Reaktionsprodukte dieser selektiven Reduktion entstehen in den Hauptreaktionen Stickstoff (N₂) und Wasserdampf. Das unerwünschte Distickstoffmonoxid (N₂O) aus der Nebenreaktion scheint sich nicht im wesentlichen Umfang zu bilden.

Stickstoffmonoxid ist im Vergleich zum Stickstoffdioxid reaktionsträge. Dies könnte der
 25 Grund dafür sein, daß das Stickstoffmonoxid bei einer Temperatur von 45 °C nicht mit Ammoniak reduziert wird.

- 18 -

Einfluß von N-Formylharnstoff auf die Stickoxid-Konzentrationen:

Beim Verdampfen von 0,1 g N-Formylharnstoff beginnt ab dem Zeitpunkt 750 s die 5 Stickstoffdioxid-Konzentration verhältnismäßig langsam bis zur Zeit 1230 s zu fallen. Die Konzentration wird dabei von 162 ppm um 12 ppm auf 150 ppm reduziert. Danach bleiben die Werte annähernd konstant. Am Stickstoffmonoxid-Konzentrationsverlauf sind keine auffälligen Veränderungen feststellbar.

10 In Tabelle 12 sind alle Ergebnisse, die bei den 3 Versuchen mit 0,1 g N-Formylharnstoff erreicht wurden, zusammengefaßt.

		0,1 g N-Formylharnstoff	
		Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1		480	-12
Versuch Nr.2		500	-14
Versuch Nr.3		450	-14

Tabelle 12: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

15 Um die Auswirkungen auf die Stickoxide bei einer Erhöhung der Substanzmenge zu untersuchen, wurden jeweils 3 Versuche mit 0,4 g und 0,7 g N-Formylharnstoff durchgeführt.

20 Durch das Verdampfen von 0,4 g N-Formylharnstoff wird die Stickstoffdioxid-Konzentration in 460 s um 63 ppm senkt. Ähnliche Ergebnisse werden beim 2. und 3. Versuch mit einer NO₂-Reduzierung von 54 ppm bzw. 66 ppm erreicht. Tabelle 13 gibt über alle Resultate einen Überblick. Beim qualitativen Verlauf der Konzentrationen ergeben sich gegenüber den Versuchen mit 0,1 g keine Veränderungen.

- 19 -

0,4 g N-Formylharnstoff		
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	460	-63
Versuch Nr.2	480	-54
Versuch Nr.3	480	-66

Tabelle 13: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

5 Im Unterschied zu den Versuchen mit 0,1 g bzw. 0,4 g Substanzmenge sinkt die Stickstoffdioxid-Konzentration bei Einsatz von 0,7 g N-Formylharnstoff nach einer relativ schnellen Abnahme noch langsam weiter ab. In einem gewählten Zeitraum von 1000 s ergibt sich somit eine Stickstoffdioxid-Reduzierung um 85 ppm. Die beiden Wiederholungsversuche bestätigen dieses Ergebnis (s. Tab 14).

10

0,7 g N-Formylharnstoff		
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	1000	-85
Versuch Nr.2	1000	-94
Versuch Nr.3	1000	-80

Tabelle 14: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

15 **Deutung der Ergebnisse:**

Beim Erhitzen von N-Formylharnstoff über den Schmelzpunkt entsteht vermutlich Ammoniak. Die homogenen Gasphasenreaktionen, die sich dadurch ergeben, sind die Gleichen wie für Harnstoff angegeben. N-Formylharnstoff hat wegen der Formyl-Gruppe eine höhere Molmasse als Harnstoff. Dadurch bildet sich beim Verdampfen gleicher Mengen 20 beim N-Formylharnstoff weniger Ammoniak als beim Harnstoff. Damit lassen sich die, im Vergleich zu den Versuchen mit Harnstoff, schlechteren Werte bei der Stickstoffdioxid-Reduzierung erklären.

Einfluß von N,N'-Dimethylharnstoff auf die Stickoxid-Konzentrationen:

25

Untersucht wurde der Einfluß von 0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff. Beim Stickstoffmonoxid zeigen sich keine Veränderungen gegenüber dem normalen Konzentrationsverlauf. Dagegen

- 20 -

wird der Gehalt an Stickstoffdioxid in 465 s um 48 ppm vermindert. Nach dieser Absenkung bleiben die Werte für die Stickstoffdioxid-Konzentration bis zum Ende der Messung nahezu konstant. In Tabelle 15 sind alle Ergebnisse der 3 Versuche mit 0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff angeführt. Die Resultate der Wiederholungsversuche zeigen dabei keine
5 wesentlichen Unterschiede zum 1. Versuch.

	0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	465	-48
Versuch Nr.2	497	-40
Versuch Nr.3	506	-38

Tabelle 15: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

10 Das Verdampfen von 0,4 g N,N'-Dimethylharnstoff im Reaktor führt zu folgenden Veränderungen des NO₂-Konzentrationsverlaufs. Die Stickstoffdioxid-Konzentration sinkt in 286 s von 210 ppm um 106 ppm auf 102 ppm ab. Danach steigen die Meßwerte wieder vergleichsweise langsam an. Im 2. und 3. Versuch mit 0,4 g N,N'-Dimethylharnstoff
15 ergeben sich Werte von 101 ppm bzw. 102 ppm für den Stickstoffdioxid-Rückgang. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 16 nochmals übersichtlich angegeben

	0,4 g N,N'-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	286	-106
Versuch Nr.2	320	-101
Versuch Nr.3	334	-102

Tabelle 16: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

20 Eine Erhöhung der Substanzmenge auf 0,7 g brachte im Vergleich zu den Versuchen mit 0,4 g keine deutliche Steigerung der Werte für die Stickstoffdioxid-Abnahme. Es zeigte sich, daß die Stickstoffdioxid-Konzentration in einem Zeitraum von 675 s um 105 ppm abnimmt. In Tabelle 17 sind neben diesem Ergebnis auch die Resultate der beiden
25 Wiederholungsversuche aufgeführt.

- 21 -

	0,7 g N,N'-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	675	-105
Versuch Nr.2	725	-108
Versuch Nr.3	716	-111

Tabelle 17: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

5

Um auch mögliche Einflüsse von Kohlenmonoxid untersuchen zu können, wurden 3 Versuche mit 0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff und einem Kohlenmonoxid/Stickoxid-Gemisch durchgeführt. Gegenüber der Messung ohne Kohlenmonoxid ergeben sich wie bei den beiden Wiederholungsversuchen keine auffallenden Veränderungen. Tabelle 18 gibt einen Überblick 10 über die Ergebnisse mit und ohne Kohlenmonoxid.

	0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff (ohne CO)		0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff (mit CO)	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	465	-48	492	-39
Versuch Nr.2	497	-40	550	-46
Versuch Nr.3	506	-38	532	-40

Tabelle 18: Übersicht über die Stickstoffdioxidabsenkung ohne und mit Kohlenmonoxid

15 **Deutung der Ergebnisse:**

Beim Erhitzen von N,N'-Dimethylharnstoff über den Schmelzpunkt bildet sich wahrscheinlich Ammoniak, der einen Teil des Stickstoffdioxids durch homogene Gasphasenreaktionen reduziert. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen, die bei den Versuchen mit Harnstoff erzielt wurden, so wird deutlich, daß die Wirkung bei Verwendung 20 von N,N'-Dimethylharnstoff schlechter ist, bis auf die Versuche mit 0,1 g Substanzmenge. Die schlechteren Werte für den Stickstoffdioxid-Abbau hängen wie beim N-Formylharnstoff mit der höheren Molmasse und der somit kleineren Ammoniakmenge, die beim erhitzen entsteht, zusammen. Die besseren Werte beim Vergleich der Versuche mit 0,1 g Substanzmenge ergeben sich möglicherweise durch einen positiven Einfluß der beiden 25 Methyl-Gruppen. Dieser kann auch der Grund dafür sein, daß die Werte für den Stickstoffdioxid-Abbau gegenüber denen der Versuche mit N-Formylharnstoff höher sind.

- 22 -

Einfluß von N,N'-Dimethylharnstoff auf die Stickoxid-Konzentrationen:

Der Einfluß auf die Stickoxid-Konzentrationen durch das Verdampfen von 0,1 g N,N'-
 5 Dimethylharnstoff wurde untersucht. Beim Stickstoffmonoxid zeigen sich keine
 Veränderungen gegenüber dem normalen Konzentrationsverlauf. Dagegen wird der Gehalt
 an Stickstoffdioxid in 465 s um 48 ppm vermindert. Nach dieser Absenkung bleiben die
 Werte für die Stickstoffdioxid-Konzentration bis zum Ende der Messung nahezu konstant.
 In Tabelle 19 sind alle Ergebnisse der 3 Versuche mit 0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff
 10 angeführt. Die Resultate der Wiederholungsversuche zeigen dabei keine wesentlichen
 Unterschiede zum 1. Versuch.

	0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	465	-48
Versuch Nr.2	497	-40
Versuch Nr.3	506	-38

15

Tabelle 19: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

Das Verdampfen von 0,4 g N,N'-Dimethylharnstoff im Reaktor führt zu Veränderungen des
 NO₂-Konzentrationsverlaufs. Die Stickstoffdioxid-Konzentration sinkt in 286 s von 210
 ppm um 106 ppm auf 102 ppm ab. Danach steigen die Meßwerte wieder vergleichsweise
 20 langsam an. Im 2. und 3. Versuch mit 0,4 g N,N'-Dimethylharnstoff ergeben sich Werte von
 101 ppm bzw. 102 ppm für den Stickstoffdioxid-Rückgang. Alle Ergebnisse sind in Tabelle
 20 nochmals übersichtlich angegeben

	0,4 g N,N'-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	286	-106
Versuch Nr.2	320	-101
Versuch Nr.3	334	-102

25

Tabelle 20: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

- 23 -

Eine Erhöhung der Substanzmenge auf 0,7 g brachte im Vergleich zu den Versuchen mit 0,4 g keine deutliche Steigerung der Werte für die Stickstoffdioxid-Abnahme. Die Stickstoffdioxid-Konzentration nimmt in einem Zeitraum von 675 s um 105 ppm ab. In 5 Tabelle 21 sind neben diesem Ergebnis auch die Resultate der beiden Wiederholungsversuche aufgeführt.

	0,7 g N,N'-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	675	-105
Versuch Nr.2	725	-108
Versuch Nr.3	716	-111

10

Tabelle 21: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

Um auch mögliche Einflüsse von Kohlenmonoxid untersuchen zu können, wurden 3 Versuche mit 0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff und einem Kohlenmonoxid/Stickoxid-Gemisch durchgeführt. Gegenüber der Messung ohne Kohlenmonoxid ergeben sich wie bei den beiden 15 Wiederholungsversuchen keine auffallenden Veränderungen. Tabelle 22 gibt einen Überblick über die Ergebnisse mit und ohne Kohlenmonoxid.

	0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff (ohne CO)		0,1 g N,N'-Dimethylharnstoff (mit CO)	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	465	-48	492	-39
Versuch Nr.2	497	-40	550	-46
Versuch Nr.3	506	-38	532	-40

20

Tabelle 22: Übersicht über die Stickstoffdioxidabsenkung ohne und mit Kohlenmonoxid

Deutung der Ergebnisse:

Beim Erhitzen von N,N'-Dimethylharnstoff über den Schmelzpunkt bildet sich wahrscheinlich Ammoniak, der einen Teil des Stickstoffdioxids durch homogene Gasphasenreaktionen reduziert. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen, die bei den 25 Versuchen mit Harnstoff erzielt wurden, so wird deutlich, daß die Wirkung bei Verwendung von N,N'-Dimethylharnstoff schlechter ist, bis auf die Versuche mit 0,1 g Substanzmenge.

- 24 -

Die schlechteren Werte für den Stickstoffdioxid-Abbau hängen wie beim N-Formylharnstoff mit der höheren Molmasse und der somit kleineren Ammoniakmenge, die beim erhitzen entsteht, zusammen. Die besseren Werte beim Vergleich der Versuche mit 0,1 g Substanzmenge ergeben sich möglicherweise durch einen positiven Einfluß der beiden 5 Methyl-Gruppen. Dieser kann auch der Grund dafür sein, daß die Werte für den Stickstoffdioxid-Abbau gegenüber denen der Versuche mit N-Formylharnstoff höher sind.

Einfluß von N,N-Dimethylharnstoff auf die Stickoxid-Konzentrationen

10 Durch das Verdampfen von 0,1 g N,N-Dimethylharnstoff wurde eine Reduzierung der Stickstoffdioxid-Konzentration um 46 ppm erreicht. Sie nimmt in 690 s von 102 ppm auf 66 ppm ab und steigt anschließend wieder geringfügig an. Auf das Stickstoffmonoxid hat N,N-Dimethylharnstoff offensichtlich keinen Einfluß. Die Versuche Nr.2 und 3 ergeben übereinstimmende Ergebnisse. In Tabelle 23 sind alle Ergebnisse der 3 Versuche 15 zusammengefaßt.

	0,1 g N,N-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	690	-46
Versuch Nr.2	650	-40
Versuch Nr.3	690	-42

Tabelle 23: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

20

0,4 g N,N-Dimethylharnstoff bewirkten gegenüber den Versuchen mit 0,1 g in einem kürzeren Zeitraum eine Verdoppelung der Werte für die Stickstoffdioxid-Minderung. Die Ergebnisse der 3 durchgeföhrten Versuche sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

- 25 -

	0,4 g N,N-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	285	-87
Versuch Nr.2	285	-91
Versuch Nr.3	285	-96

Tabelle 24: Übersicht über die Abnahme der NO₂-Konzentration

5 Mit 0,7 g N,N-Dimethylharnstoff konnte ein weiterer Rückgang der NO₂-Konzentration erzielt werden. Der NO₂-Gehalt geht in 330 s um 101 ppm zurück. Die entsprechenden Werte der beiden Wiederholungsversuche sind in Tabelle 25 angeführt.

	0,7 g N,N-Dimethylharnstoff	
	Zeitraum [s]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	330	-101
Versuch Nr.2	320	-105
Versuch Nr.3	300	-104

10 **Tabelle 25:** Übersicht über die Stickstoffdioxid-Minderung

Deutung der Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Versuche mit N,N'-Dimethylharnstoff und N,N-Dimethylharnstoff sind sehr ähnlich. Folglich hat die unterschiedliche Anordnung der Methyl-Gruppen am 15 Harnstoff keine so große Bedeutung. Die Erklärung der Ergebnisse ist analog zu der für die Versuche mit N,N'-Dimethylharnstoff.

Einfluß von Schwefel auf die Stickoxid-Konzentrationen:

20 Durch den Einsatz von 0,05 g Schwefel kommt es innerhalb von 355 s zu einem Rückgang der Stickstoffdioxid-Konzentration um 20 ppm und zu einer Zunahme der Stickstoffmonoxid-Konzentration um 9 ppm. Danach steigt das Stickstoffdioxid durch die Oxidation des Stickstoffmonoxids, das dadurch verringert wird, wieder langsam an. Die beiden Wiederholungsversuche führen zu übereinstimmenden Ergebnissen, wie Tabelle 26 25 zeigt.

- 26 -

	0,05 g Schwefel		
	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	355	+ 9	-20
Versuch Nr.2	360	+10	-19
Versuch Nr.3	345	+ 8	-22

Tabelle 26: Übersicht über die Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂

5 Bei einem Versuch mit 0,1 g Schwefel ergeben sich gegenüber dem Versuch mit 0,05 g Schwefel leicht veränderte Werte für die NO-Zunahme bzw. den NO₂-Rückgang. In einer Zeit von 375 s nimmt die Stickstoffdioxid-Konzentration um 30 ppm ab und die Stickstoffmonoxid-Konzentration steigt um 10 ppm an. Diese Werte werden durch die Versuche Nr.2 und 3 bestätigt. Die Ergebnisse aller Messungen mit 0,1 g Schwefel sind in
 10 Tabelle 27 angegeben.

	0,1 g Schwefel		
	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	375	+10	-30
Versuch Nr.2	360	+10	-30
Versuch Nr.3	360	+11	-32

Tabelle 27: Übersicht über die Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂

15 Mit einer Schwefelmenge von 0,15 g konnte die Stickstoffdioxid-Konzentration noch weiter gesenkt werden, jedoch stieg auch die Stickstoffmonoxid-Konzentration etwas an. Der Stickstoffdioxid-Gehalt geht innerhalb von 370 s um 39 ppm zurück, während der Stickstoffmonoxid-Gehalt um 21 ppm zunimmt. Die beiden Wiederholungsversuche bringen entsprechende Ergebnisse, die in Tabelle 28 mit angeführt sind.

- 27 -

	0,15 g Schwefel		
	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	370	+21	-39
Versuch Nr.2	420	+28	-40
Versuch Nr.3	410	+22	-41

Tabelle 28: Übersicht über die Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂

5 Es wurden zusätzlich noch drei Versuche mit 0,1 g Schwefel und einem Kohlenmonoxid/Stickoxid-Gemisch durchgeführt. Wie aus Tabelle 29 ersichtlich ist, kann keine Auswirkung des Kohlenmonoxids auf die Ergebnisse festgestellt werden. Die Stickstoffdioxid-Konzentration geht in 390 s um 31 ppm zurück und die Stickstoffmonoxid-Konzentration steigt um 10 ppm an.

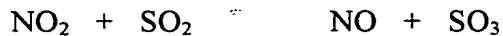
10

	0,1 g Schwefel (ohne CO)			0,1 g Schwefel (mit CO)		
	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	Zeitraum [s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Versuch Nr.1	375	+10	-30	390	+8	-31
Versuch Nr.2	360	+10	-30	425	+10	-32
Versuch Nr.3	360	+11	-32	410	+14	-33

Tabelle 29: Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen von NO und NO₂ mit und ohne CO

Deutung der Ergebnisse:

15 Schweiß entzündet sich bei ca. 260 °C und verbrennt mit schwach blauer Flamme zu Schwefeldioxid und bis zu 40% Schwefeltrioxid. Unterhalb 300 °C reagiert NO₂ unmittelbar mit SO₂:



20

Dabei entsteht neben Schwefeltrioxid noch Stickstoffmonoxid, das vermutlich ebenfalls mit Schwefeldioxid reagieren kann:



25

Diese Gleichung würde auch erklären, warum NO nicht in dem Maße zunimmt, wie NO₂ abgebaut wird.

- 28 -

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reduzierung von Schadgasen in Gasgemischen aus pyrotechnischen Reaktionen, dadurch gekennzeichnet, daß bei der pyrotechnischen Reaktion mindestens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Metallocene, Metallocenderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Schwefel und/oder Schwefelverbindungen durch die bei der pyrotechnischen Reaktion frei werdende Temperatur verdampft wird und die Schadgase in einer homogenen Gasphasenreaktion zu nicht toxischen Verbindungen umgesetzt werden.
- 10 2. Verfahren zur Reduzierung von Schadgasen in Gasgemischen aus pyrotechnischen Reaktionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgewählte Zusatzstoff einen Schmelzpunkt > 105°C aufweist und unterhalb 400°C verdampft.
- 15 3. Verfahren zur Reduzierung von Schadgasen in Gasgemischen aus pyrotechnischen Reaktionen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Ferrocen, 1,1'-Diacetylferrocen, Titanocenpentasulfid, Harnstoff, N-Formylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff und/oder Schwefel, vorzugsweise Ferrocen eingesetzt wird.
- 20 4. Mittel zur pyrotechnischen Gaserzeugung, dadurch gekennzeichnet, daß es neben dem gaserzeugenden Stoff einen Zusatzstoff aus der Gruppe der Metallocene, Metallocenderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Schwefel und/oder Schwefelverbindungen enthält, der durch die bei der pyrotechnischen Reaktion frei werdende Temperatur verdampft.
- 25 5. Mittel zur pyrotechnischen Gaserzeugung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgewählte Zusatzstoff einen Schmelzpunkt > 105°C aufweist und unterhalb 400°C verdampft.
- 30 6. Mittel zur pyrotechnischen Gaserzeugung gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Ferrocen, 1,1'-Diacetylferrocen, Titanocenpenta-

- 29 -

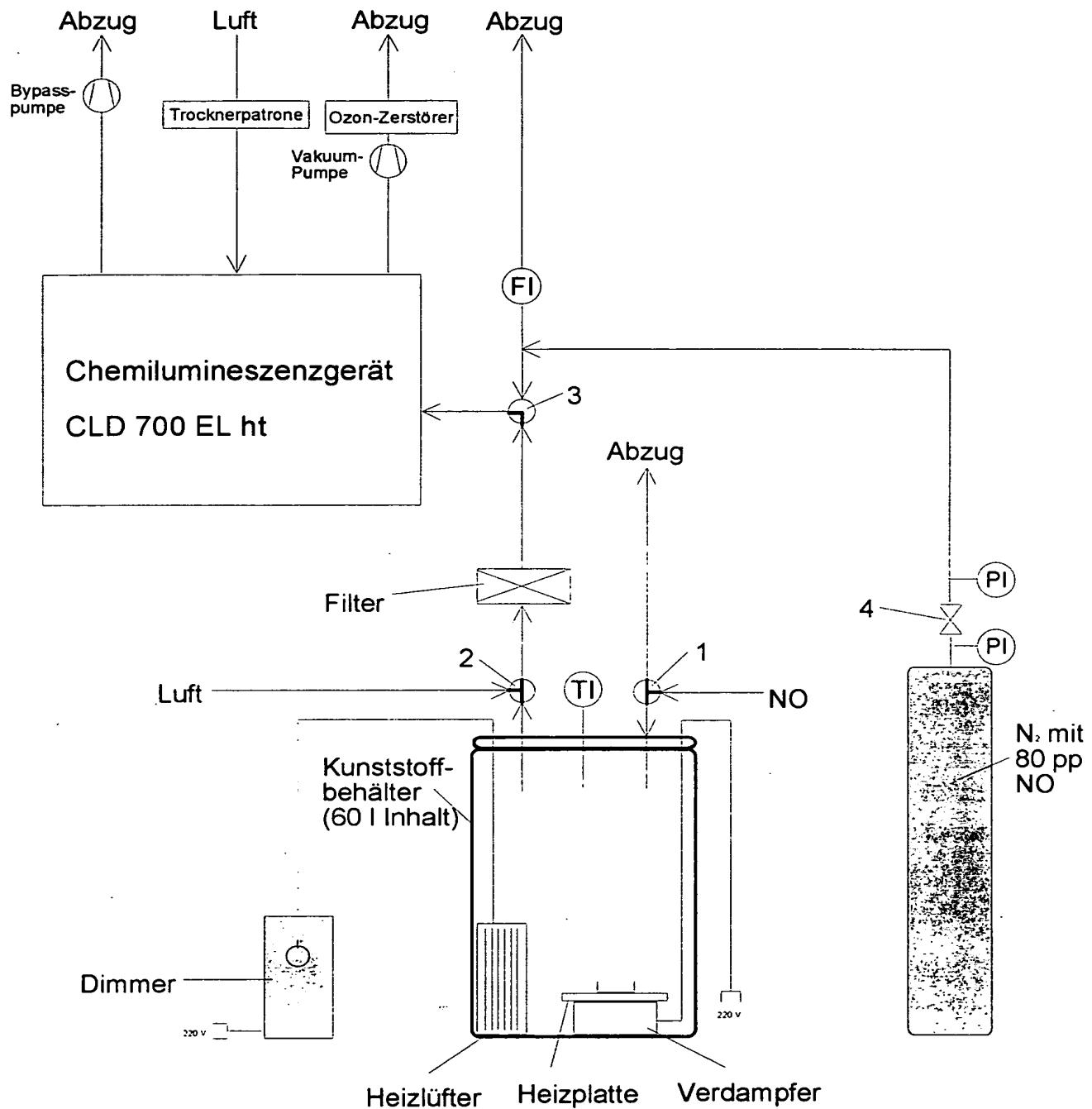
sulfid, Harnstoff, N-Formylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff und/oder Schwefel, vorzugsweise Ferrocen eingesetzt wird.

7. Mittel zur pyrotechnischen Gaserzeugung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente des gaserzeugenden Stoffes mit dem Zusatzstoff beschichtet ist.
8. Vorrichtung zur pyrotechnischen Gaserzeugung, dadurch gekennzeichnet, daß im Strömungsweg des Arbeitsgases mindestens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Metallocene, Metallocenderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Schwefel und/oder Schwefelverbindungen eingebracht ist.
9. Vorrichtung zur pyrotechnischen Gaserzeugung, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgewählte Zusatzstoff einen Schmelzpunkt > 105°C aufweist und unterhalb 400°C verdampft.
10. Vorrichtung zur pyrotechnischen Gaserzeugung, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Ferrocen, 1,1'-Diacetylferrocen, Titanocenpentasulfid, Harnstoff, N-Formylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff und/oder Schwefel, vorzugsweise Ferrocen eingesetzt wird.

- 30 -

Zusammenfassung:

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Reduzierung von Schadgasen in Gasgemischen aus pyrotechnischen Reaktionen.



Figur 1. Verfahrensfließbild der Versuchsapparatur